(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

(12) **Patentschrift**

(10) **DE 198 03 053 C 1**

(21) Aktenzeichen: 198 03 053.3-44
(22) Anmeldetag: 28. 1. 98
(43) Offenlegungstag: –
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 15. 4. 99

(51) Int. Cl.[6]:
**C 07 C 67/48**
C 07 C 67/02
C 11 C 3/10
C 07 C 69/02
C 07 C 69/52

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Kubersky, Hans Peter, Dr., 42651 Solingen, DE; Schleper, Bernhard, 40764 Langenfeld, DE; Hourticolon, Roland, 42799 Leichlingen, DE; Klein, Norbert, Dr., 40822 Mettmann, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

# (54) Verfahren zur Herstellung von $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylestern

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylestern durch katalytische Umesterung von Fetten und Ölen mit niederen Alkoholen, bei dem man
(a) die resultierenden rohen $C_6$-$C_{22}$-Fettsäureniedrigalkylester unter starker Scherung in einem Rohrleitungssystem umwälzt und den Kreislaufstrom mit 1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Menge Alkylester - Wasser vermischt,
(b) einen Teil des Alkylester/Wasser-Gemisches ausschleust und die organische von der wäßrigen Phase trennt,
(c) den raffinierten $C_6$-$C_{22}$-Fettsäureniedrigalkylester einer fraktionierten Destillation unterwirft,
(d) die dabei erhaltene $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylesterfraktion abermals in einem zweiten Rohrleitungssystem umwälzt und mit 1 bis 10 Gew.-% Wasser vermischt, und schließlich
(e) wieder einen Teil des Alkylester/Wassergemisches ausschleust und die organische von der wäßrigen Phase trennt.
Es werden Fettsäureniedrigalkylester erhalten, die einen Gehalt an freiem Glycerin von weniger als 0,03 Gew.-%, an gebundenem Glycerin von weniger als 0,2 Gew.-% und an freien Fettsäuren von ebenfalls weniger als 0,2 Gew.-% aufweisen.

DE 198 03 053 C 1

DE 198 03 053 C 1

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mittelkettigen Fettsäureniedrigalkylestern mit einem verminderten Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten, bei dem man die rohen Ester vor und nach der Destillation einer speziellen Wäsche unterwirft.

### Stand der Technik

Bei der Hochdruckumesterung von Fetten und Ölen mit niederen Alkoholen, insbesondere Methanol, fallen in der Regel rohe Alkylester an, die etwa 1 Gew.-% vorzugsweise als Monoglycerid gebundenes Glycerin und zwischen 1 und 1,5 Gew.-% freies Glycerin enthalten. Zur Absenkung des Gehaltes an freiem Glycerin werden die Ester einer Raffination unterworfen, bei dem ein Teil des Glycerins in Verweilzeithehältern als schwerere Phase abgetrennt wird; dabei ist es möglich, die Trennung durch Beregnen der Ester mit Wasser zu erleichtern. Die raffinierten Ester weisen danach noch Gehalte an freiem Glycerin im Bereich von 0,2 bis 1 Gew.-% auf.

In der anschließenden Destillationsstufe werden im Falle von Kokos- oder Palmkernfettsäuremethylestern üblicherweise die Vorlaufalkylester des Kettenlängenbereiches $C_6$-$C_{10}$ abgetrennt und dann die $C_{12}$-$C_{18}$-Hauptlaufester über Kopf destilliert. Da die in der Destillation eingesetzten raffinierten Ester außer dem freien und dem gebundenen Glycerin noch etwa 0,4 Gew.-% freie Fettsäuren sowie die Gesamtmenge des Umesterungskatalysators enthalten, können bei den hohen Destillationstemperaturen komplexe chemische Umsetzungen stattfinden, durch die im Hauptlaufester wiederum sowohl freies Glycerin als auch gebundenes Glycerin (d. h. Monoglyceride) gebildet werden können. Daher werden die Hauptlaufester gewöhnlich in einem Koaleszenzabscheider gereinigt; die abermals raffinierten Ester weisen noch 0,08 bis 0,1 Gew.-% freies Glycerin, 0,5 bis 0,6 Gew.-% Monoglyceride sowie 0,2 bis 0,3 Gew.-% freie Fettsäuren auf.

Sowohl die Vorlauf- als auch die Hauptlaufalkylester werden zum ganz überwiegenden Teil durch Hochdruckhydrierung in die entsprechenden primären Alkohole überführt. Bei diesem Prozeß ist seit langem bekannt, daß ein höherer Gehalt an freiem und gebundenem Glycerin im Methylester von Nachteil ist, da die Hydrierung von Monoglyceriden zur Bildung unerwünschter Alkandiole führt und diese stark exotherme Nebenreaktion zur Schädigung des Katalysators und damit zur Verkürzung seiner Lebensdauer führen kann. In ähnlicher Weise ist auch die Anwesenheit von freien Fettsäuren für den Katalysator schädlich.

Die Aufgabe der Erfindung hat daher darin bestanden, ein Verfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe man mittelkettige Fettsäureniedrigalkylester mit einem möglichst geringen Gehalt an freiem und gebundenem Glycerin sowie an freien Fettsäuren herstellen kann. Vorzugsweise sollte der Gehalt an freiem Glycerin in den Alkylestern unter 0,05 Gew.-% liegen.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylestern durch katalytische Umesterung von Fetten und Ölen mit niederen Alkoholen, bei dem man

(a) die resultierenden rohen $C_6$-$C_{22}$-Fettsäureniedrigalkylester unter starker Scherung in einem Rohrleitungssystem umwälzt und den Kreislaufstrom mit 1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Menge Alkylester – Wasser vermischt,

(b) einen Teil des Alkylester/Wasser-Gemisches ausschleust und die organische von der wäßrigen Phase trennt,

(c) den raffinierten $C_6$-$C_{22}$-Fettsäureniedrigalkylester einer fraktionierten Destillation unterwirft,

(d) die dabei erhaltene $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylesterfraktion abermals in einem zweiten Rohrleitungssystem umwälzt und mit 1 bis 10 Gew.-% Wasser vermischt, und schließlich

(e) wieder einen Teil des Alkylester/Wassergemisches ausschleust und die organische von der wäßrigen Phase trennt.



Überraschenderweise werden $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylester erhalten, die einen Gehalt an freiem Glycerin von weniger als 0,03 Gew.-%, von gebundenem Glycerin von weniger als 0,2 Gew.-% und an freien Fettsäuren von weniger als 0,2 Gew.-% aufweisen und sich damit in ausgezeichneter Weise zur Herstellung von entsprechenden primären Alkoholen eignen.

### Umesterung

Zur Herstellung der $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylester kommen grundsätzlich alle synthetischen und natürlichen Triglyceride in Frage. Vorzugsweise werden pflanzliche Öle oder tierische Fette eingesetzt, als da beispielsweise sind: Kokosöl, Palmöl, Palmkernöl, Olivenöl, Olivenkernöl, Sonnenblumenöl alter oder neuer Züchtung, Rapsöl alter oder neuer Züchtung, Sesamöl, Erdnußöl, Leinöl, Baumwollsaatöl, Teesaatöl, Distelöl, Korianderöl, Fischöl, Rindertalg oder Schweineschmalz. Wegen des hohen $C_{12/18}$-Anteils ist der Einsatz von Kokos- und Palmkernöl oder deren Gemische bevorzugt. Zur Umesterung kommen niedere Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage, wie beispielsweise Ethanol, n-Propanol, Isopropylalkohol oder Butanol und seine Isomeren; vorzugsweise wird die Umesterung mit Methanol durchgeführt. Dieser Verfahrensschritt kann in an sich bekannter Weise erfolgen, d. h. die Triglyceride werden in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren, wie z. B. Zinkseifen, vorzugsweise in Gleichstromkolonnen bei Temperaturen von 200 bis 240°C und unter Druck (bis zu 90 bar) mit Alkohol im mehrfach molaren Überschuß umgesetzt. Nach der Abtrennung des überschüssigen Einsatzalkohols werden Alkylester/Glycerin-Gemische erhalten, welche in einem Separator in die leichtere organische Wertphase und die schwerere Glycerinphase getrennt werden. An diese Phasentrennung kann sich eine weitere destillative Aufreinigung anschließen. Einzelheiten hierzu sind beispielsweise der Druckschrift "Fettalkohole: Rohstoffe, Verfahren, Verwendung", Hrsg. Henkel KGaA, 1982, S. 56/ 57 zu entnehmen.

### 1. Wäsche

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt sich an die Phasentrennung eine Wäsche der Ester an, bei der der Gehalt an freiem und gebundenem Glycerin erniedrigt wird. Hierzu werden die rohen Alkylester mit Hilfe einer mit hohen Scherkräften arbeitenden Umwälzpumpe in einem Rohrleitungssystem im Kreis gefördert, wobei die Umwälzmenge vorzugsweise dem 5 bis 10fachen des Einsatzstromes entspricht. In diesen Kreislaufstrom wird Wasser in einer Menge von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% – he-

zogen auf den Alkylestereinsatzstrom – zudosiert und durch die Umwälzpumpe mehrfach intensiv mit den Alkylestern vermischt. Die Alkylester/Wasser-Gemische werden teilweise, d. h. im Maße des Zustroms frischen Esters, mittels eines Druckregelventils aus dem Kreislauf ausgeschleust und beispielsweise in einen Absetzbehälter geleitet, in der die Trennung zwischen organischer Wertphase und Wasser stattfindet. Alternativ können für die Trennung auch Koaleszenzabscheider, Separatoren, Zentrifugen und dergleichen eingesetzt werden. Die Reinigung kann weiter verbessert werden, indem man die Wäsche mit verdünnten Basen, beispielsweise 1 bis 10 Gew.-%igen wäßrigen Alkalihydroxid- oder Alkalicarbonatlösungen, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%iger KOH-Lösung, durchführt. Die auf diese Weise raffinierten Alkylester enthalten nur noch 0,01 bis 0,04 Gew.-% freies Glycerin, 0,2 Gew.-% freie Fettsäure und – nahezu unverändert – etwa 1 Gew.-% Monoglyceride. Außerdem werden etwa 40 Gew.-% der im Ester als Katalysator enthaltenen Zinkseifen in Form von Zinkhydroxid ausgewaschen.

### Fraktionierte Destillation

Die in der ersten Wäsche vorgereinigten Alkylester können nun in der nachfolgenden Destillation fraktioniert werden, wobei man die Bedingungen üblicherweise so wählt, daß ein $C_6$-$C_{10}$-Vorlauf, ein $C_{12}$-$C_{18}$-Hauptlauf und gegebenenfalls ein $C_{20}$-$C_{22}$-Nachlauf anfällt. Die Fraktionierung kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei man in der Regel gepackte Kolonnen einsetzt und bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 250 sowie unter vermindertem Druck arbeitet. Es werden $C_{12}$-$C_{18}$-Hauptlaufalkylester erhalten, die einen Gehalt an freiem Glycerin von weniger als 0,3 Gew.-%, an gebundenem Glycerin von weniger als 0,2 Gew.-% und an freien Fettsäuren von weniger als 0,2 Gew.-% aufweisen.

### 2. Wäsche

Die Aufgabe der zweiten Wäsche, die analog der ersten durchgeführt wird, besteht darin den Gehalt an freiem Glycerin weiter zu erniedrigen. Es werden dabei Niedrigalkylester erhalten, die einen Glyceringehalt von weniger als 0,03 Gew.-% aufweisen.

### Beispiel

2,3 t (3000 Mol) Kokosöl wurden in Gegenwart von 2,4 kg (0,1 Gew.-%) Zinkstearat mit 2,1 t (65.000 Mol) Methanol bei 220°C und einem Druck von 70 bar umgeestert und das nicht umgesetzte Methanol abdestilliert. Es wurde eine Mischung bestehend aus 2,1 t (9000 Mol) $C_8$-$C_{18}$-Kokosfettsäuremethylester und 290 kg (3000 Mol) Glycerin erhalten. Die Methylester/Glycerin-Mischung wurde in einen Separator überführt und dort 2 Stunden belassen, ehe die schwerere Glycerinphase abgelassen wurde. Der resultierende rohe Methylester besaß einen Gehalt an freiem Glycerin von 1,3 Gew.-% und an Monoglyceriden von 0,9 Gew.-%.

Der rohe $C_6$-$C_{18}$-Kokosmethylester wurde unter starker Scherung mit Hilfe einer Umwälzpumpe mit einer Geschwindigkeit von 200 kg/h in ein Rohrleitungssystem mit einem Volumen von etwa 500 l gepumpt. Gleichzeitig wurde eine 1 Gew.-%ige KOH-Lösung mit einer Geschwindigkeit von 8 kg/h in den Kreislauf eingepumpt und mit dem Alkylester intensiv vermischt. Nachdem sich ein Gleichgewicht aufgebaut hatte, wurde das Methylester/Wasser-Gemisch mit einer Geschwindigkeit, die dem Zulauf an Frischester entsprach, aus dem Kreislauf ausgeschleust und in einen Absetzbehälter geleitet, in dem die organische Wertphase von der wäßrigen Phase getrennt wurde. Der resultierende raffinierte Methylester enthielt noch 0,04 Gew.-% freies Glycerin, 0,9 Gew.-% Monoglyceride sowie 0,2 Gew.-% freie Fettsäuren. Gegenüber dem Ausgangsester war die Menge an Zinkstearat um 50% verringert.

Der raffinierte $C_8$-$C_{18}$-Kokosmethylester wurde in eine Destillationsvorrichtung überführt und mit Hilfe einer gepackten Kolonne bei 150 bis 250°C und einem verminderten Druck von 20 mbar in einen $C_6$-$C_{10}$-Vorlauf und einen $C_{12}$-$C_{18}$-Hauptlauf fraktioniert. Die resultierende $C_{12}$-$C_{18}$-Fraktion wies noch einen Gehalt an freiem Glycerin von 0,3 Gew.-%, sowie an Monoglyceriden und freien Fettsäuren von jeweils 0,2 Gew.-% auf.

Die $C_{12}$-$C_{18}$-Kokosmethylester-Fraktion wurde wie oben beschrieben einer weiteren Kreislaufwäsche mit Wasser unterworfen. Der schließlich resultierende raffinierte Ester wies noch einen Gehalt an freiem Glycerin von 0,03 Gew.-%, sowie an Monoglyceriden und freien Fettsäuren von jeweils 0,2 Gew.-% auf.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylestern durch katalytische Umesterung von Fetten und Ölen mit niederen Alkoholen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
   (a) die resultierenden rohen $C_6$-$C_{22}$-Fettsäureniedrigalkylester unter starker Scherung in einem Rohrleitungssystem umwälzt und den Kreislaufstrom mit 1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Menge Alkylester – Wasser vermischt,
   (b) einen Teil des Alkylester/Wasser-Gemisches ausschleust und die organische von der wäßrigen Phase trennt,
   (c) den raffinierten $C_6$-$C_{22}$-Fettsäureniedrigalkylester einer fraktionierten Destillation unterwirft,
   (d) die dabei erhaltene $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureniedrigalkylesterfraktion abermals in einem zweiten Rohrleitungssystem umwälzt und mit 1 bis 10 Gew.-% Wasser vermischt, und schließlich
   (e) wieder einen Teil des Alkylester/Wassergemisches ausschleust und die organische von der wäßrigen Phase trennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kokos- und/oder Palmkernfettsäureniedrigalkylester einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Methylester einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wäsche mit wäßriger Lauge durchführt.

- Leerseite -